

## **DE3420293**

Publication Title:

Rankine cycle power station with an improved organic working fluid or liquid

Abstract:

Abstract of DE3420293

The compounds used as working fluid or liquid in a Rankine cycle power station are selected from the group of bicyclic hydrocarbons, of substituted bicyclic aromatic hydrocarbons, of heterobicyclic aromatic hydrocarbons, of substituted heterobicyclic aromatic hydrocarbons, of bicyclic compounds in which one ring is aromatic and the other condensed ring is not aromatic, and mixtures thereof. Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

---

Courtesy of <http://v3.espacenet.com>

**BEST AVAILABLE COPY**

(19) BUNDESREPUBLIK

DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

(12) **Offenlegungsschrift**  
(11) **DE 3420293 A1**

(51) Int. Cl. 3:

**F01K 25/10**

C 09 K 5/04

F 03 G 7/02

(21) Aktenzeichen: P 34 20 293.5

(22) Anmeldetag: 30. 5. 84

(43) Offenlegungstag: 21. 2. 85

(30) Unionspriorität: (32) (33) (31)

31.05.83 US 499557

(71) Anmelder:

Ormat Turbines (1985) Ltd., Yavne, IL

(74) Vertreter:

Kador, U., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.; Klunker, H.,  
Dipl.-Ing. Dr.rer.nat.; Schmitt-Nilson, G., Dipl.-Ing.  
Dr.-Ing.; Hirsch, P., Dipl.-Ing., Pat.-Anw., 8000  
München

(72) Erfinder:

Yogev, Amnon; Mahlab, David, Yavne, IL

(54) Rankine-Cyclus-Kraftwerk mit einem verbesserten organischen Arbeitsfluid bzw. -flüssigkeit

In einem Rankine-Cyclus-Kraftwerk werden als Arbeitsfluid bzw. -flüssigkeit Verbindungen verwendet, die ausgewählt werden aus der Gruppe der bicyclischen Kohlenwasserstoffe, der substituierten bicyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffe, der heterobicyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffe, der substituierten heterobicyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffe, der bicyclischen Verbindungen, in denen ein Ring aromatisch ist und der andere kondensierte Ring nichtaromatisch ist, und ihren Mischungen.

**DE 3420293 A1**

3420293

K 21 352 K3

ORMAT TURBINES (1965) LTD.

P.O. Box 68  
Yavne 70650 / ISRAEL

10 Rankine-Cyclus-Kraftwerk mit einem verbesserten  
organischen Arbeitsfluid bzw. -flüssigkeit

15 P a t e n t a n s p r ü c h e

1. Rankine-Cyclus-Kraftwerk mit einem Dampfkessel (Boiler)  
zum Verdampfen einer organischen Flüssigkeit, einer Turbine,  
die auf die in dem Dampfkessel (Boiler) erzeugte verdampfte  
Arbeitsflüssigkeit anspricht unter Expandieren der verdampften  
Arbeitsflüssigkeit aus dem Dampfkessel (Boiler) und Leisten  
einer Arbeit, einem Kondensator zum Kondensieren der aus der  
Turbine ausgestoßenen, expandierten verdampften Arbeitsflüs-  
sigkeit unter Erzeugung eines Kondensats, das in den Dampfkes-  
sel (Boiler) zurückgeführt wird, dadurch g e k e n n -  
z e i c h n e t , daß es sich bei der Arbeitsflüssigkeit bzw.  
-fluid handelt um eine Verbindung, die ausgewählt wird aus der  
Gruppe der bicyclischen Kohlenwasserstoffe, der substituiert  
bicyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffe, der hetero-  
bicyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffe, der substituiert  
heterobicyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffe, der  
bicyclischen Verbindungen, in denen ein Ring aromatisch ist  
und der andere kondensierte Ring nicht-aromatisch ist, und  
ihren Mischungen.

3420293

1 2. Kraftwerk nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei der Arbeitsflüssigkeit bzw. -fluid um eine Mischung von Verbindungen handelt, wobei die Mischung einen Gefrierpunkt aufweist, der niedriger ist als der Gefrierpunkt der Verbindung mit dem höchsten Gefrierpunkt.

3. Kraftwerk nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei der Arbeitsflüssigkeit bzw. -fluid um Chinolin handelt.

10

4. Kraftwerk nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei der Arbeitsflüssigkeit bzw. -fluid um Naphthalin handelt.

15 5. Kraftwerk nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei der Arbeitsflüssigkeit bzw. -fluid um Methyl-naphthalin handelt.

6. Kraftwerk nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß  
20 es sich bei der Arbeitsflüssigkeit bzw. -fluid um Tetralin handelt.

7. Kraftwerk nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß  
es sich bei der Arbeitsflüssigkeit bzw. -fluid um eine Mi-  
25 schung von Tetralin und Methylnaphthalin handelt.

8. Mit Sonnenenergie betriebenes Rankine-Cyclus-Kraftwerk mit einem ersten Sonnenkollektor zum Erhitzen einer organischen Flüssigkeit; einer Entspannungsverdampfungskammer zum  
30 Überführen der erhitzen Flüssigkeit in Dampf; einer Einrichtung zum Rückführen der Flüssigkeit in der ersten Entspannungsverdampfungskammer in den ersten Sonnenkollektor; einer ersten Turbine zum Expandieren der verdampften Flüssigkeit und zum Leisten von Arbeit; sowie einem ersten Kondensator  
35 zum Kondensieren des von der Turbine ausgestoßenen Dampfes und zur Bildung eines Kondensats, dadurch gekennzeichnet,  
daß zum Erhitzen des Kondensats ein zweiter Sonnenkollektor  
(14) vorgesehen ist und daß eine Einrichtung zum Rückführen

3420293

1 des erhitzten Kondensats in die Entspannungsverdampfungskammer (16) vorgesehen ist.

9. Kraftwerk nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß  
5 vorgesehen sind eine zweite Flüssigkeit zum Kühlen des Kon-  
densators durch Verdampfen derselben; eine zweite Turbine  
(50) zum Expandieren der verdampften zweiten Flüssigkeit  
und zum Leisten von Arbeit; ein zweiter Kondensator (54)  
zum Kondensieren des von der zweiten Turbine (50) ausge-  
10 stoßenen Dampfes und zur Bildung eines Kondensats; und ei-  
ne Einrichtung zum Zurückführen des durch den zweiten Kon-  
densator (54) gebildeten Kondensats in den ersten Konden-  
sator (32).

15 10. Kraftwerk nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet,  
daß die zwei organischen Flüssigkeiten verschieden sind und  
daß die erste Flüssigkeit ausgewählt wird aus der Gruppe  
der bicyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffe, der sub-  
stituierten bicyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffe,  
20 der heterobicyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffe,  
der substituierten heterobicyclischen aromatischen Kohlen-  
wasserstoffe, der bicyclischen oder heterobicyclischen Ver-  
bindungen, bei denen ein Ring aromatisch ist und der andere  
kondensierte Ring nicht-aromatisch ist, und ihren Mischungen.  
25

11. Binäres Rankine-Cyclus-Kraftwerk mit einem ersten Wärme-  
austauscher zum Verdampfen einer ersten organischen Arbeits-  
flüssigkeit; einer ersten Turbine zum Expandieren der ver-  
dampften Arbeitsflüssigkeit, die durch den ersten Wärmeaus-  
30 tauscher gebildet wird, und zum Leisten von Arbeit; einem  
zweiten Wärmeaustauscher für die Aufnahme einer zweiten  
organischen Arbeitsflüssigkeit in flüssiger Form zum Kon-  
densieren der expandierten Dämpfe der ersten Arbeitsflüssig-  
keit, die von der ersten Turbine ausgestoßen werden, unter  
35 Bildung eines ersten Arbeitsflüssigkeitskondensats und zum  
Verdampfen der zweiten Arbeitsflüssigkeit; eine Einrichtung  
zum Zurückführen des durch den zweiten Wärmeaustauscher ge-  
bildeten Kondensats in den ersten Wärmeaustauscher, dadurch

3420293

1 gekennzeichnet, daß vorgesehen sind eine zweite Turbine (50) zum Expandieren der verdampften Arbeitsflüssigkeit, die durch den zweiten Wärmeaustauscher (32) gebildet worden ist, und zum Leisten von Arbeit; einen Kondensator (54) zum Kon-  
5 densieren der expandierten Dämpfe der zweiten Arbeitsflüs-  
sigkeit, die von der zweiten Turbine ausgestoßen werden, zur Bildung eines zweiten Arbeitsflüssigkeitskondensats; und eine Einrichtung zum Zurückführen des zweiten Arbeitsflüssig-  
keitskondensats in den zweiten Wärmeaustauscher.

10

12. Kraftwerk nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet,  
daß die erste Arbeitsflüssigkeit ausgewählt wird aus der Gruppe der bicyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffe,  
der substituierten bicyclischen aromatischen Kohlenwasserstof-  
15 fe, der heterobicyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffe,  
der substituierten heterobicyclischen aromatischen Kohlen-  
wasserstoffe, der bicyclischen oder heterobicyclischen Verbindungen, in denen ein Ring aromatisch ist und der an-  
dere kondensierte Ring nicht-aromatisch ist, und ihren  
20 Mischungen.

25

13. Kraftwerk nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet,  
daß der erste Wärmeaustauscher einen Sonnenkollektor zum Erhitzen der ersten Arbeitsflüssigkeit umfaßt.

30

14. Kraftwerk nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet,  
daß es sich bei der ersten Arbeitsflüssigkeit um Tetralin handelt.

35

15. Kraftwerk nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet,  
daß es sich bei der zweiten Arbeitsflüssigkeit um einen aliphatischen Kohlenwasserstoff handelt.

16. Kraftwerk nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet,  
35 daß es sich bei der zweiten Arbeitsflüssigkeit um Heptan handelt.

17. Kraftwerk nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet,

3420293

1 daß der erste Wärmeaustauscher in Form eines Kernreaktors vorliegt.

18. Kraftwerk nach Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet,  
5 daß es sich bei der ersten Arbeitsflüssigkeit um Naphthalin handelt.

19. Kraftwerk nach Anspruch 18, dadurch gekennzeichnet,  
daß es sich bei der zweiten Arbeitsflüssigkeit um einen  
10 aliphatischen Kohlenwasserstoff handelt.

20. Kraftwerk nach Anspruch 18, dadurch gekennzeichnet,  
daß es sich bei der zweiten Arbeitsflüssigkeit um Wasser handelt.

15

21. Rankine-Cyclus-Kraftwerk mit einer Kernreaktor-Wärmequelle zum Verdampfen einer Arbeitsflüssigkeit, die einer Turbine zugeführt wird, und einem Kondensator zum Kondensieren des von der Turbine ausgestoßenen Dampfes, dadurch  
20 gekennzeichnet, daß eine Flüssigkeit vorgesehen ist, die als Moderator, Kühlmittel und Arbeitsflüssigkeit wirkt, wobei die Flüssigkeit ausgewählt wird aus der Gruppe der bicyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffe, der substituierten bicyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffe, der  
25 heterobicyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffe, der substituierten heterobicyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffe, der bicyclischen oder heterobicyclischen Verbindungen, bei denen ein Ring aromatisch ist und der andere kondensierte Ring nicht-aromatisch ist, und ihren Mischungen.  
30

22. Kraftwerk nach Anspruch 21, dadurch gekennzeichnet, daß die Flüssigkeit, die als Moderator fungiert, deuteriert ist.

35

5 Die Erfindung betrifft ein Rankine-Cyclus-Kraftwerk, das mit einer verbesserten organischen Arbeitsflüssigkeit bzw. -fluid betrieben wird.

Rankine-Cyclus-Kraftwerke, die mit einer organischen Arbeitsflüssigkeit bzw. -fluid betrieben werden, sind bereits bekannt. Ein solches Kraftwerk umfaßt einen Dampfkessel (Boiler) zum Verdampfen der Arbeitsflüssigkeit, eine Turbine, die anspricht auf die durch den Dampfkessel (Boiler) gebildete verdampfte Arbeitsflüssigkeit, zum Expander des Dampfes und zum Leisten von Arbeit, einen Generator, der mit der Turbine gekoppelt ist, um die dadurch geleistete Arbeit in elektrische Energie umzuwandeln, und einen Kondensator zum Kondensieren der von der Turbine ausgestoßenen expandierten verdampften Arbeitsflüssigkeit und 20 zur Bildung eines Kondensats, das entweder mittels einer Pumpe oder unter dem Einfluß der Schwerkraft in den Dampfkessel (Boiler) zurückgeführt wird. Ein Kraftwerk dieses Typs, nachstehend als "Kraftwerk des hier beschriebenen Typs" bezeichnet, ist im Handel erhältlich über die Firma Ormat 25 Turbines Ltd. und in der Patentliteratur, beispielsweise in US-PS 3 040 528, beschrieben.

Kraftwerke des hier beschriebenen Typs sind derzeit in der ganzen Welt in Gebrauch zur Erzeugung von elektrischer Energie beispielsweise für Telekommunikations-Relais-Stationen und andere Installationen, für die Energie im Bereich von 300 bis 3000 W erforderlich ist und die Zuverlässigkeit (Betriebssicherheit) kritisch ist. Die Zuverlässigkeit (Betriebssicherheit) eines Kraftwerks des hier beschriebenen Typs wird verbessert durch Verwendung eines luftgekühlten Kondensators, durch Befestigen der Turbine und des Generators auf einer gemeinsamen Welle (Turbogenerator) und hermetisches Einschließen dieser Komponenten in einem

- 1 Gehäuse, durch Ableiten eines kleinen Teils des Kondensats aus dem Kondensator in die Lager des Turbogenerators, um einen Langzeit-Betrieb ohne Verschleiß zu erzielen, und durch Kontrollieren bzw. Steuern der Spannung des Generators durch Ein/Ausschalten der Treibstoffzufuhr zu dem Dampfkessel (Boiler).
- 5

Üblicherweise handelt es sich bei der Arbeitsflüssigkeit bzw. dem Arbeitsfluid um einen fluorierten Kohlenwasserstoff, wie z.B. Freon, Trichlorbenzol und dgl., und die Turbinen-Betriebsbedingungen für Trichlorbenzol betragen etwa 160°C und Atmosphärenunterdruck, während der luftgekühlte Kondensator bei 70°C und einem Druck viel weiter unterhalb Atmosphärendruck arbeitet. Unter diesen Temperatur- und Druckbedingungen sind konventionelle Arbeitsflüssigkeiten bzw. -fluids zeitstabil in Gegenwart von Kupfer, rostfreiem Stahl, Stahl mit niedrigem Kohlenstoffgehalt, Aluminium und Messing oder Metallen, die bei der Konstruktion des Kraftwerks des hier beschriebenen Typs verwendet werden. Außerdem weisen diese konventionellen Arbeitsflüssigkeiten thermodynamische Eigenschaften auf, welche die Verwendung der Arbeitsflüssigkeiten mit Vorteil in einem Rankine-Cyclus-Kraftwerk des hier beschriebenen Typs erlauben.

25

Um Kraftwerke des hier beschriebenen Typs um eine Größenordnung oder mehr zu vergrößern, um minderwertige Energiequellen, wie z.B. Abwärme, geothermische Wärme und Sonnenwärme, ausnutzen zu können, muß eine größere Turbine, die bei höheren Drucken und Temperaturen arbeitet, verwendet werden, wenn die Größe der Turbine in vernünftigen Dimensionen gehalten werden soll. Konventionelle Arbeitsflüssigkeiten, wie z.B. fluorierte Kohlenwasserstoffe, haben sich als zeitinstabil in Gegenwart der üblichen Metalle erwiesen, wie sie in Kraftwerken zu finden sind, wenn die Betriebstemperatur in dem Bereich von 300 bis 400°C liegt. Wenn die Kapazität der Kraftwerke des hier beschriebenen Typs zunimmt, steigen darüber hinaus auch die Lagerbelas-

3420293

1 stungen auf der Turbine und es ist nicht immer praktisch,  
sowohl die Turbine als auch den Generator in Form einer  
einzigsten Einheit zu konstruieren, die in einem hermetisch  
verschlossenen Gehäuse untergebracht ist, wie dies üblicher-  
5 weise bei Kraftwerken mit kleiner Kapazität der Fall ist.

Infolgedessen sollte normalerweise ein Kraftwerk des hier  
beschriebenen Typs mit einer Leistung von 750 kW oder mehr  
(ein solches wäre in der Lage, Energie aus beispielsweise  
10 Abwärme oder geothermischer Wärme zu erzeugen) eine Ein-  
stufen-Turbine aufweisen, die in ihrem eigenen Gehäuse  
befestigt ist, wobei der Rotor in Lagern zapfengelagert ist,  
die in einem Gehäuse montiert sind, und ein getrennt in  
einem Gehäuse untergebrachter Generator sollte an die  
15 Leistungsabgabe-Welle der Turbine angekoppelt sein. Dabei  
sind wirksame Dichtungen erforderlich, insbesondere wenn  
das Turbinengehäuse unter Vakuum steht, welches das Ein-  
dringen von Umgebungswasserdampf in das Gehäuse erlauben  
würde. Bei vielen Typen von konventionellen Arbeitsflüssig-  
keiten bzw. -fluids reagiert Wasserdampf chemisch mit der  
Arbeitsflüssigkeit bzw. -fluid in dem angewendeten Tempera-  
turbereich und es entstehen Bestandteile, die korrosiv  
sind gegenüber den verschiedenen Metallen, die zum Aufbau  
des Kraftwerks verwendet werden. Daraus resultieren erhöhte  
25 Wartungs- und Betriebskosten.

Ein weiterer Nachteil vieler konventioneller Arbeitsflüs-  
sigkeiten bzw. -fluids ist ihr relativ hoher Gefrierpunkt.  
So beträgt beispielsweise der Gefrierpunkt von handelsübli-  
30 chem Trichlorbenzol etwa 10°C, so daß das Kraftwerk an  
vielen Stellen der Welt nicht "kaltstarten" könnte. Ob-  
gleich Möglichkeiten bekannt sind, Gemische von verschie-  
denen Arbeitsflüssigkeiten zu verwenden, um den Gefrier-  
punkt der Kombination herabzudrücken, ist dieses Verfah-  
ren, die Probleme zu lösen, die bei der Verwendung von  
35 Kraftwerken des hier beschriebenen Typs in kalten Regi-  
onen auftreten, nicht immer zufriedenstellend.

3420293

1 Ziel der vorliegenden Erfindung ist es daher, eine neue und verbesserte organische Arbeitsflüssigkeit bzw. Arbeitsfluid zu finden, die (das) für ein Kraftwerk des hier beschriebenen Typs geeignet ist, die stabiler ist und bessere  
5 Ergebnisse liefert.

Erfindungsgemäß handelt es sich bei der Arbeitsflüssigkeit bzw. dem Arbeitsfluid (nachstehend der Einfachheit halber stets als "Arbeitsflüssigkeit" bezeichnet) um eine Verbindung, die ausgewählt wird aus der Gruppe der bicyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffe, der substituierten bicyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffe, der heterobicyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffe, der substituierten heterocyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffe, der bicyclischen oder heterobicyclischen Verbindungen, bei denen ein Ring aromatisch ist und der andere kondensierte Ring nicht-aromatisch ist, und ihren Mischungen.

Die Verbindungen dieser Gruppe sind innerhalb des interessierenden Temperaturbereiches an sich stabil und weisen gute thermodynamische Eigenschaften auf. Das Molekulargewicht dieser Verbindungen ist geringer als das Molekulargewicht vieler konventioneller Arbeitsflüssigkeiten und dies führt zu einer niedrigeren Mach-Zahl am Turbinenausgang, wodurch 25 der Wirkungsgrad (die Leistung) der Turbine erhöht wird.

Die vorliegende Erfindung ist besonders vorteilhaft für Kraftwerke des hier beschriebenen Typs, bei denen die Wärme zum Betrieb derselben aus dem Solarerhitzen der Arbeitsflüssigkeit stammt. Die Arbeitsflüssigkeit zirkuliert in einem primären Sonnenkolektor. Ein Teil derselben wird durch Entspannen verdampft, wobei man einen Hochdruck- und Hochtemperatur-Dampf für die Turbine des Kraftwerks im Bereich von 300 bis 400°C und 3 bis 6 Atmosphären erhält. Das durch 35 den Kondensator gebildete kühle Kondensat wird in einem sekundären Sonnenkollektor vorerwärmpt, bevor es in den Sumpf der Entspannungsverdampfungskammer zurückgeführt wird, aus der die Flüssigkeit mittels einer Pumpe in den primären

1 Sonnenkollektor zurückgeführt wird.

Die zu dieser Gruppe gehörenden Flüssigkeiten sind bekanntlich unter Strahlungsbedingungen innerhalb von Kernkraftwerken stabil und daher als Kühlflüssigkeiten in Kernreaktoren geeignet, die bei Temperaturen unter 400°C arbeiten. Die gleichen Flüssigkeiten können in Kernkraftwerken als Kühlflüssigkeiten und/oder Arbeitsflüssigkeiten für die Turbinen verwendet werden. Auf diese Weise brauchen keine sehr teuren Wärmeaustauscher mehr verwendet zu werden. Der Vorteil besteht darin, daß das Kraftwerk dann bei einem verhältnismäßig niedrigen Dampfdruck von etwa 3 bis 7 Atmosphären arbeitet. Bei konventionellen Kernreaktoren kann der Betriebsdruck über 100 Atmosphären betragen. Erfindungsgemäß lassen sich somit die Herstellungs- und Investitionskosten und die Kosten für Sicherheitseinrichtungen herabsetzen. Bei Kraftwerken, die oberhalb 150°C arbeiten, ist es normale Praxis, Wasser als Arbeitsflüssigkeit zu verwenden, und der erzielte Druck kann 100 Atmosphären übersteigen. Außerdem ist bei Verwendung von Wasser als Arbeitsflüssigkeit eine starke Überhitzung mittels Wärmeaustauschern erforderlich. Niederdruck-Kernreaktoren, die mit organischen Flüssigkeiten gekühlt werden, wurden früher betrieben, jedoch mit einer Flüssigkeit, die zum Antreiben einer Turbine ungeeignet ist. Der Vorteil der erfindungsgemäß verwendeten Flüssigkeiten besteht darin, daß sie als Arbeitsflüssigkeit bzw. Arbeitsfluid zum Betreiben eines Kraftwerkes verwendet werden können, daß teure Hochdruckeinrichtungen vermieden werden können, daß ein Dampfkessel (Boiler) und Überhitzungs-Wärmeaustauscher und die Notwendigkeit einer korrosiven Konditionierung vermieden werden können.

Gemäß einem weiteren Aspekt betrifft die vorliegende Erfindung ein binäres Rankine-Cyclus-Kraftwerk, bei dem der Kondensator der Hochtemperatur- und Hochdruck-Turbine durch eine andere Arbeitsflüssigkeit gekühlt wird, die dadurch verdampft wird und einer Niedertemperatur-Niederdruck-

1 Turbine zugeführt wird. Bei der anderen Arbeitsflüssigkeit kann es sich um einen aliphatischen Kohlenwasserstoff, wie z.B. eines der Heptane handeln, oder es kann Wasser sein.

5 Die Erfindung wird nachstehend anhand bevorzugter Ausführungsformen und unter Bezugnahme auf die beiliegenden Zeichnungen näher erläutert. Es zeigen:

10 Fig. 1 ein Blockdiagramm eines Kraftwerks des hier beschriebenen Typs, in dem die vorliegende Erfindung angewendet wird;

15 Fig. 2 ein Blockdiagramm einer Modifizierung des Blockdiagramms gemäß Fig. 1;

20 Fig. 3 einen Teil eines Temperatur-Entropie-Diagramms für Tetralin, bei dem es sich um eine bicyclische Verbindung handelt, bei der ein Ring aromatisch ist und der andere kondensierte Ring nicht-aromatisch ist;

25 Fig. 4 eine Tabelle, in der die Enthalpie, der Druck und das Volumen von Tetralin in den im Diagramm gemäß Fig. 3 dargestellten verschiedenen Zuständen aufgezählt sind; und

Fig. 5 eine Tabelle, in der der Dampfdruck einiger der erfindungsgemäßen Verbindungen mit demjenigen von Wasser verglichen wird.

30 In der Fig. 1 bezeichnet die Bezugsziffer 10 eine erste Ausführungsform eines Kraftwerks des hier beschriebenen erfindungsgemäßen Typs. Das Kraftwerk 10 liegt in Form eines binären Rankine-Cyclus-Kraftwerks vor, das einen Hochdruckabschnitt 13 und einen Niederdruckabschnitt 48 umfaßt, in

35 denen jeweils verschiedene Arbeitsflüssigkeiten verwendet werden. Die Wärmequelle für dieses Kraftwerk besteht aus einem Paar Sonnenkollektoren, von denen der primäre Sonnenkollektor durch die Bezugsziffer 12 und der sekundäre Sonnen-

1 kollektor durch die Bezugsziffer 14 bezeichnet werden. Die Kollektoren 12 und 14 sind konventioneller Natur und dienen dazu, die Fokus-Sonnenenergie in einer Reihe von die Arbeitsflüssigkeit enthaltenden Rohren zu sammeln. Die durch den 5 Sonnenkollektor 12 erzeugte erhitzte Arbeitsflüssigkeit wird durch eine Rohrleitung in die Entspannungsverdampfungskammer 16 geleitet über ein Steuerventil 40 und danach über ein Drosselventil 18, das einen Druckabfall erzeugt, der bewirkt, daß die erhitzte Arbeitsflüssigkeit innerhalb der 10 Entspannungsverdampfungskammer 16 in Dampf übergeht. Der Teil der Flüssigkeit, der nicht in Dampf überführt wird, sammelt sich am Boden der Entspannungsverdampfungskammer 16 im Sumpf 20.

15 Die verdampfte Arbeitsflüssigkeit gelangt durch die Einlaßleitung 22 in die Düsen (nicht dargestellt) der Hochtemperaturturbine 24, in der eine Expansion auftritt, die bewirkt, daß die Turbine durch Drehen der Welle 26 Arbeit leistet. Der an die Welle 26 angekoppelte Generator 28 wandelt die 20 von der Turbine 24 geleistete Arbeit in elektrische Energie um.

Die aus der Turbine 24 ausgestoßene gekühlte und expandierte Arbeitsflüssigkeit wird durch die Auslaßleitung 30 in 25 den geschlossenen Gegenstrom-Wärmeerhitzer 32 transportiert. Eine zweite Arbeitsflüssigkeit wird ebenfalls dem Wärmeaustauscher 32 zugeführt zum Kühlen der verdampften ersten Arbeitsflüssigkeit. Als Folge davon sammelt sich das Kondensat der ersten Arbeitsflüssigkeit in der Leitung 34 30 und wird mittels der Pumpe 36 zum sekundären Sonnenkollektor 14 transportiert, in dem das gekühlte Kondensat durch Sonnenenergie wieder auf eine Temperatur in der Nähe der Temperatur der Flüssigkeit im Sumpf 20 der Entspannungsverdampfungskammer 16 erhitzt wird, und das erhitzte Kondensat 35 wird wieder in den Sumpf 20 zurückgeführt. Die Pumpe 38 führt die Flüssigkeit in dem Sumpf 22 zurück in den primären Sonnenkollektor 12, so daß der Arbeitsflüssigkeits-Cyclus sich wiederholen kann.

3420293

1 Das Ventil 40 in der den primären Sonnenkollektor 12 mit der Entspannungsverdampfungskammer 16 verbindenden Leitung ist normalerweise in einer Position, welche die Überführung der heißen Arbeitsflüssigkeit in die Entspannungsverdampfungskammer bewirkt und das Ausfließen in die Leitung 42, die mit der Auslaß-Rohrverzweigung 30 der Turbine 24 in Verbindung steht, blockiert. In entsprechender Weise ist das Ventil 44 am Auslaß in den sekundären Kollektor 14 normalerweise ebenfalls in einer Position, die den Eintritt des erhitzen 10 Kondensats in den Sumpf 20 erlaubt, anstatt durch die Leitung 46 direkt der Input-Seite der Pumpe 38 zugeführt zu werden.

Der Niedertemperatur-Niederdruck-Abschnitt 48 des Kraftwerks 15 wird gebildet durch eine Seite eines Wärmeaustauschers 32, innerhalb dessen die Niedertemperatur-Arbeitsflüssigkeit zirkuliert, um die in dem Abschnitt 13 des binären Kraftwerks enthaltene Hochtemperatur-Arbeitsflüssigkeit zu kondensieren. Der Wärmeaustauscher 32 wandelt somit die Arbeitsflüssigkeit im Abschnitt 48 des Kraftwerks in einen 20 Dampf um, der auf die Niedertemperatur-Turbine 50 aufgegeben wird, die vorzugsweise ebenfalls an die Welle 26 angekoppelt ist, welche die Entnahme von Arbeit durch die Turbine 50 aus der zweiten Arbeitsflüssigkeit für die Umwandlung 25 in elektrische Energie durch den Generator 28 erlaubt.

Die im Dampfzustand vorliegende gekühlte Arbeitsflüssigkeit wird durch die Leitung 52 aus der Turbine 50 abgezogen und in den Kondensator 54 eingeführt, in dem die abgezogene 30 verdampfte Flüssigkeit kondensiert wird. Das durch den Kondensator 54 gebildete resultierende Kondensat wird über die Pumpe 56 dem Wärmeaustauscher 32 zugeführt zur Vervollständigung des Cyclus der Arbeitsflüssigkeit.

35 Bei einer Ausführungsform der Erfindung ist die Arbeitsflüssigkeit im Abschnitt 13 des Kraftwerks Tetralin, das eine bicyclische Verbindung ist, in der ein Ring aromatisch ist und der andere Kondensatring nicht-aromatisch ist.

1 Tetralin (das chemisch Tetrahydronaphthalin darstellt) hat einen Gefrierpunkt von -35°C und eignet sich für viele Kaltwetter-Anwendungszwecke.

5 Das in dem Sonnenkollektor 12 enthaltene flüssige Tetralin wird in der Regel durch den Kollektor auf etwa 302°C erhitzt und auf einen Druck von etwa 5,8 bar gebracht. Die Entspannungsverdampfungskammer 16 weist in der Regel einen Druck von etwa 5 bar auf, so daß eine Flüssigkeit im Sumpf 10 von etwa 297°C entsteht. Der in die Hochtemperatur-Turbine 24 eintretende Tetralindampf hat eine Temperatur von etwa 290°C bei einem Druck von etwa 5 bar. Das verdampfte Tetralin expandiert sich in der Turbine 24 und entspannt sich bis auf einen Druck in der Regel von etwa 0,2 bar. Die Kondensation des aus der Turbine 24 abgezogenen Tetralins erfolgt in dem Wärmeaustauscher 32, in dem das Kondensat eine Temperatur von etwa 150°C und einen Druck von etwa 0,2 bar hat. Die Pumpe 36 pumpt das Kondensat in den Kollektor 13, der das Kondensat auf eine Temperatur von etwa 297°C erhitzt und das 20 erhitzte Kondensat wieder in den Sumpf 20 zurückführt.

Der Abschnitt 48 des binären Kraftwerks enthält n-Heptan als Arbeitsflüssigkeit. Beim Betrieb des Wärmeaustauschers 32 verdampft das Heptan und es wird verdampftes Heptan von 25 etwa 140°C und einem Druck von 3 bar in den Einlaß der Niedertemperatur-Turbine 50 eingeführt, in der das Heptan sich expandiert bis auf einen Druck von etwa 0,12 bar und eine Temperatur von etwa 40°C. Es ist ein luftgekühlter Kondensator als Kondensator 32 vorgesehen und der Cyclus 30 wiederholt sich. Wenn die Strömungsrate des Tetralins in dem primären Cyclus 13 etwa 5 kg/s beträgt, beträgt die durch die Turbinen 24 und 50 erzeugte Gesamtenergie etwa 735 kW. Die erforderliche Pumpenergie ist so groß, daß die durch das Kraftwerk erzeugte Nettoenergie etwa 715 kW 35 beträgt.

Durch die Verwendung einer Entspannungsverdampfungskammer 16 bleibt die gesamte Arbeitsflüssigkeit in dem Sonnen-

3420293

1 kollektor 12 in einem flüssigen Zustand, so daß der Kollektor  
höchst wirkungsvoll arbeiten kann. Der Druckabfall in der  
Kammer 16 als Folge des Drosselventils 18 beträgt nur etwa  
0,5 bar, und diese Anordnung ergibt eine wirksame Ausnutzung  
5 eines Sonnenkollektors.

Die Ventile 40 und 44 funktionieren als Bypass-Ventile, die für den Fall betätigt werden, daß der Sonnenenergie-Input in die Kollektoren 12 und 14 nicht ausreicht, um den Ab-

10 schnitt 13 des Kraftwerks in geeigneter Weise zu betreiben. Wenn die Umgebungsbedingungen dies erlauben, werden die Ventile 40 und 44 so betätigt, daß die Entspannungsverdampfungskammer 16 und die Turbine 24 umgangen werden. In einem solchen Falle wird die primäre Arbeitsflüssigkeit nachein-

15 ander zirkuliert sowohl durch die Sonnenkollektoren 12 und 14 als auch in den Wärmeaustauscher 32, so daß der Nieder-temperatur-Abschnitt 48 des Kraftwerks seinen Betrieb for-

setzen kann.

20 Die bevorzugte Arbeitsflüssigkeit für die Hochdruck- und Hochtemperatur-Stufe 13 des Kraftwerks ist Tetralin, dessen T-S-Diagramm in der Fig. 3 dargestellt ist. Der Zustand A tritt am Input in den Sonnenkollektor 14 auf, hier beträgt die Entropie des Tetralins etwa 1,76 KJ/KG/ $^{\circ}$ K. In

25 den Sonnenkollektoren 12 und 14 steigt die Temperatur von etwa 149 $^{\circ}$ C auf etwa 300 $^{\circ}$ C an und der Zustand ändert sich und geht in den Zustand B über. Durch die Expansion in der Entspannungsverdampfungskammer 16 tritt ein Übergang von dem Zustand B in den Zustand C auf und durch die Expansion durch die Turbine 24 entsteht ein Übergang von dem Zustand C in den Zustand D.

Das T-S-Diagramm für Tetralin hat eine negative Neigung entlang der Sättigungsdampfelinie, so daß die Expansion der

35 Arbeitsflüssigkeit in der Turbine 24 in dem überhitzten Bereich auftritt. Auf diese Weise sind die Turbinenschaufern keinen Tröpfchen von kondensierter Arbeitsflüssigkeit ausgesetzt. In der Fig. 4 sind die angegebenen physi-

1 kalischen Eigenschaften von Tetralin in den in Fig. 3 ge-  
zeigten verschiedenen Zuständen zusammengefaßt.

Ein Stabilitätstest mit Tetralin bei Temperaturen von mehr  
5 als 300°C in Gegenwart von Metallen, wie sie üblicherweise  
in Kraftwerken auftreten, wie z.B. Aluminium, Messing,  
Stahl und rostfreiem Stahl, sowie Stahl mit niedrigem Koh-  
lenstoffgehalt, hat gezeigt, daß die Arbeitsflüssigkeit  
bei dieser Temperatur keinen Einfluß auf diese Metalle hat  
10 und daß sie keinen Einfluß auf die Arbeitsflüssigkeit ha-  
ben. Eine Zersetzung von Tetralin konnte bei diesen Tempe-  
raturen während des Tests nicht nachgewiesen werden. Bei  
einer Temperatur von etwa 400°C war die Zersetzungsrage  
von Tetralin gering.

15

Erfindungsgemäß handelt es sich bei der Arbeitsflüssigkeit  
um eine Verbindung, die ausgewählt wird aus der Gruppe  
der bicyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffe, der sub-  
stituierten bicyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffe,  
20 der heterobicyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffe,  
der bicyclischen oder heterobicyclischen Verbindungen, bei  
denen ein Ring aromatisch ist und der andere kondensierte  
Ring nicht-aromatisch ist, und ihren Mischungen. Diese Grup-  
pe wird nachstehend manchmal als "erfindungsgemäße Arbeits-  
25 flüssigkeiten" bezeichnet. Ein Beispiel für einen geeigne-  
ten bicyclischen Kohlenwasserstoff ist Naphthalin mit einem  
Gefrierpunkt von 80,5°C und 1-Methyl-naphthalin mit einem  
Gefrierpunkt von -22°C sowie 2-Methyl-naphthalin mit einem  
Gefrierpunkt von 35°C. Ein Beispiel für einen substituier-  
30 ten heterocyclischen aromatischen Kohlenwasserstoff ist  
Chinolin mit einem Gefrierpunkt von -50°C und Benzothiophen.  
Tetralin ist eine bicyclische Verbindung, bei der ein Ring  
aromatisch ist und der andere kondensierte Ring nicht-aro-  
matisch ist.

35

Erfindungsgemäß kann auch eine Mischung von Flüssigkeiten  
verwendet werden, wobei die Gesamtmasse einen Gefrier-  
punkt hat, der niedriger ist als der Gefrierpunkt der

1 Verbindung der Mischung mit dem höchsten Gefrierpunkt.

Die Verbindungen der vorstehend angegebenen Gruppe weisen eine hohe Stabilität in Gegenwart von Aluminium, Messing, 5 Stahl, rostfreiem Stahl und Kohlenstoffstahl minderer Qualität bis zu 400°C auf. Ihr hoher Rankine-Cyclus-Wirkungsgrad bei einer gegebenen Temperatur und ihr verhältnismäßig niedriger Schmelzpunkt erlauben ihre Verwendung unter nahezu Umgebungsbedingungen, wenn der Kondensator luftgekühlt 10 ist.

Eine weitere Verbesserung kann erzielt werden durch Zugabe von Verbindungen mit einem niedrigen Molekulargewicht, wie z.B. Methanol, um die Mach-Zahl am Turbinenausgang 15 herabzusetzen. Durch Zugabe von etwa 0,6 Gew.-% Methanol zu Chinolin arbeitet der Dampfkessel (Boiler) bei 240°C und die Mach-Zahl der Mischung wird von 3,6 auf 2,9 herabgesetzt, wenn die Kondensatortemperatur 50°C beträgt. Die Zugabe von Methanol zu Chinolin setzt das durchschnitt- 20 liche Molekulargewicht herab, wodurch eine Verbesserung der Mach-Zahl erzielt wird. Die Zusammensetzung des Dampfes beträgt etwa 20 Gew.-% Methanol und etwa 80 Gew.-% Chinolin.

Der thermodynamische Wirkungsgrad des Cyclus kann durch 25 Verwendung von Mischungen verbessert werden. So hat beispielsweise beim Kombinieren von Chinolin, das eine Flüssigkeit vom "trockenen" Typ ist, dessen Sättigungsdampfelinie in dem T-S-Diagramm eine negative Krümmung hat, mit Methanol, bei dem es sich um eine Flüssigkeit vom "nassen" Typ han- 30 delt mit einem ähnlichen T-S-Diagramm wie Wasser, die resultierende Mischung ein T-S-Diagramm, in dem die Sättigungsdampfelinie fast senkrecht zur Entropieachse verläuft.

Eine gesättigte Mischung von Methanol und Tetralin setzt 35 den Schmelzpunkt von etwa -35°C auf weniger als -45°C herab und ist für viele arktische Bedingungen geeignet. Mischungen von erfindungsgemäßen Arbeitsflüssigkeiten erlauben die Auswahl von noch tieferen Gefrierpunkten und

1 dazwischen liegenden thermodynamischen Eigenschaften. So hat  
beispielsweise eine Mischung von 75 % Tetralin und 25 %  
Methylnaphthalin einen Gefrierpunkt von -70°C; Tetralin  
allein hat einen Gefrierpunkt von -35°C; und Methylnaphtha-  
lin allein hat einen Gefrierpunkt von -10°C.

Ein anderes Merkmal der vorliegenden Erfindung besteht darin, daß die aus der oben angegebenen Gruppe ausgewählte Verbindung zusammen mit kontinuierlichen Wärmequellen, wie  
10 z.B. Kernreaktoren und Abwärme in Form von Schornsteingassen oder einer Abgasturbine und Dieselmotoren verwendet werden kann. Wenn die Wärmequelle ein Kernreaktor ist, kann Naphthalin, das einen verhältnismäßig hohen Gefrierpunkt hat, mit Vorteil verwendet werden, weil ein "Kaltstarten"  
15 nicht erforderlich ist. Gesättigter Naphthalindampf von 300°C hat einen Druck von etwa 5 bar; und diese Bedingungen eliminieren die Notwendigkeit der Verwendung einer speziellen Rohrleitung, die gegen hohe Drucke beständig ist, sowie die Notwendigkeit der Herstellung von schweren  
20 und kostspieligen Behältergebäuden, die in der Regel im Zusammenhang mit Kernreaktor-Kraftwerken erforderlich sind.

Die in der Fig. 2 dargestellte Ausführungsform der Erfindung erläutert ein Niederdruck-Kernreaktor-Kraftwerk,  
25 in dem Naphthalin als Arbeitsflüssigkeit verwendet wird. Das Kraftwerk 16 ist ein binäres Cyclus-Kraftwerk mit einem Hochdruckabschnitt 61 und einem Niederdruckabschnitt 70. Bei der Wärmequelle 62 in dem Hochdruckabschnitt 61 handelt es sich um einen Kernreaktor, der Naphthalindampf bei der  
30 oben angegebenen Temperatur und dem oben angegebenen Druck liefert. Verdampftes Naphthalin wird auf die Hochtemperatur-Turbine 64 aufgegeben und das Naphthalin expandiert in der Turbine, wobei es bewirkt, daß letztere Arbeit leistet, die durch den Generator 66 in elektrische Energie  
35 umgewandelt wird. Die aus der Turbine 64 ausgestoßenen Naphthalindämpfe werden in den Gegenstrom-Wärmeaustauscher 67 eingeführt, in dem der Naphthalindampf kondensiert. Das Kondensat wird mittels der Pumpe 68 auf die Wärmequelle

3420293

1 62 aufgegeben und der Cyclus wiederholt sich. Der Wärmeaus-tauscher wird in der Regel bei etwa 150°C betrieben, wobei sein Dampfdruck etwa 0,16 bar beträgt. Es sind keine Hoch-druck-Leitungen für die Arbeitsflüssigkeit erforderlich  
5 und weil niedrige Drucke auftreten, ist kein speziel-les Gehäuse für die Kernreaktor-Wärmequelle erforderlich.

In dem Wärmeaustauscher 67 wird eine andere Arbeitsflüssig-keit, wie z.B. Wasser, in der Niederdruck-Schleife 70  
10 des in Fig. 2 dargestellten Kraftwerks erhitzt. Wenn es sich bei der Arbeitsflüssigkeit in dem Abschnitt 70 des Kraftwerks um Wasser handelt, bildet der Wärmeaustauscher 66 Wasserdampf von etwa 40°C und einem Druck von etwa 3,6 bar. Dieser Wasserdampf wird auf die Niedertemperatur-  
15 Turbine 72 aufgegeben, in welcher der Wasserdampf expan-diert, so daß die Turbine Arbeit leistet, die durch den Generator 66 auf die weiter oben angegebene Weise in elek-trische Energie umgewandelt wird. Der aus der Niedertem-pe-ratur-Turbine 72 ausgestoßene Wasserdampf hat einen Druck  
20 von etwa 0,07 bar und der Kondensator 74 kondensiert die-sen Wasserdampf zu flüssigem Wasser. In diesem Falle kann ein flüssigkeitsgekühlter Kondensator verwendet werden und das Kondensat tritt mit etwa 40°C aus dem Kondensator aus. Durch die Pumpe 76 wird das Kondensat in den Wärmeaustau-  
25 scher 66 zurückgeführt und der Cyclus wiederholt sich.

Der Vorteil, der durch Verwendung der vorstehend angegebe-nen Verbindungen in einem Kraftwerk erzielt wird, in dem die Wärmequelle ein Kernreaktor ist, kann ganz einfach dar-  
30 gestellt werden durch Vergleich des Dampfdruckes verschie-dener Flüssigkeiten bei zwei geeigneten Betriebstempera-turen. Wie aus der Tabelle der Fig. 5 ersichtlich, auf die nun Bezug genommen wird, ist der Dampfdruck von Wasser um ein Vielfaches höher als der Dampfdruck sowohl von Tetra-lin als auch von Naphthalin als auch von 1-Methylnaphtha-lin. Diese Verbindungen sind daher in idealer Weise geeig-net für ein Kraftwerk, bei dem die Wärmequelle ein Kernre-aktor ist.

1 Die erfindungsgemäßen Arbeitsflüssigkeiten sind insbesondere geeignet für Kraftwerke auf Basis von Kernreaktor-Wärmequellen, weil diese Flüssigkeiten in einem Reaktor mehrere Funktionen erfüllen können. Außer daß sie die Arbeitsflüssigkeit für das Kraftwerk darstellen, können die erfindungsgemäßen Arbeitsflüssigkeiten auch als Reaktormoderator-flüssigkeit und -kühlflüssigkeit dienen. Dadurch wird die Notwendigkeit der Verwendung von Wärmeaustauschern eliminiert und die Probleme, die mit einer Leckage zusammenhängen, die bei Wärmeaustauschern von großer Bedeutung ist, werden minimal gehalten.

Die Vorteile und verbesserten Ergebnisse, die mit den erfindungsgemäßen Verfahren und mit der erfindungsgemäßen Vorrichtung erzielt werden, gehen aus der vorstehenden Beschreibung verschiedener bevorzugter Ausführungsformen der Erfindung hervor. Es ist jedoch selbstverständlich, daß diese in vielfacher Hinsicht abgeändert und modifiziert werden können, ohne daß dadurch der Rahmen der vorliegenden Erfindung verlassen wird.

Fig. 4

Physikalische Eigenschaften von Tetralin

Zustand	Enthalpie (KJ/kg/°K)	Druck (bar)	Dichte (m³/kg)
A	364	0,20	0,00122
B	696	5,15	0,00145
C	964	5,15	0,065
D	712	0,20	1,282

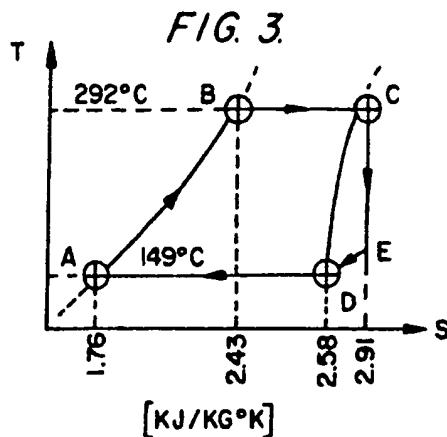
Viskosität bei -20°C ~4,3 cP

Dampfdruck bei 370°C ~15,5 bar

Wärmeleitfähigkeit      bei 37°C      ~0,11 BTU/h/Ft. °F  
                            bei 300°C      ~0,065      "

Fig. 5

Flüssigkeit	Dampfdruck (bar) bei	
	<u>300°C</u>	<u>374°C</u>
Wasser	85	220
Tetralin	5,8	16
Naphthalin	4,9	13,6
1-Methyl-naphthalin	3	9



PHYSIKALISCHE EIGENSCHAFTEN VON TETRALIN

Zustand	ENTHALPIE [kJ/kg·K]	DRUCK [BAR]	DICHTE [m³/kg]
A	364	0.20	0.00122
B	696	5.15	0.00145
C	964	5.15	0.065
D	712	0.20	1.282

VISKOSITÄT @ -20°C ~ 4.3 CP

DAMPFDRUCK @ 370°C ~ 15.5 BAR

THERMISCHE LEITFÄHIGKEIT @ 300°C ~ 0.065 BTU/h·Ft. °F

FIG. 5.

FLUID	DAMPFDRUCK (BAR)	
	300°C	374°C
WASSER	85	220
TETRALIN	5.8	16
NAPHTHALIN	4.9	13.6
1-METHYL-NAPHTHALIN	3	9

Nummer:  
 Int. Cl. 3:  
 Anmeldetag:  
 Offenlegungstag:

- 23 -

34 20 293  
 F 01 K 25/10  
 30. Mai 1984  
 21. Februar 1985

FIG. 1.

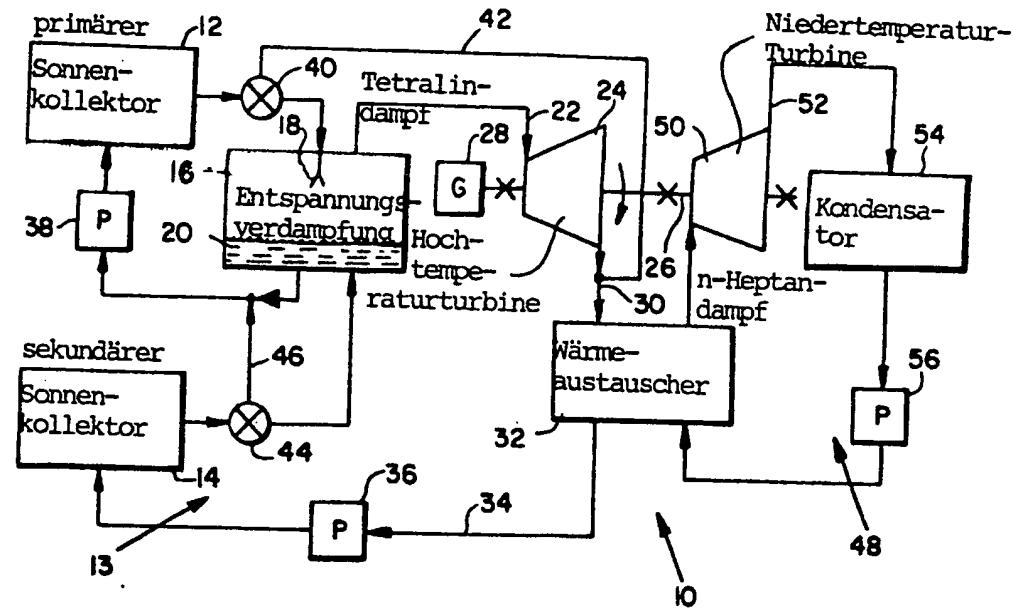
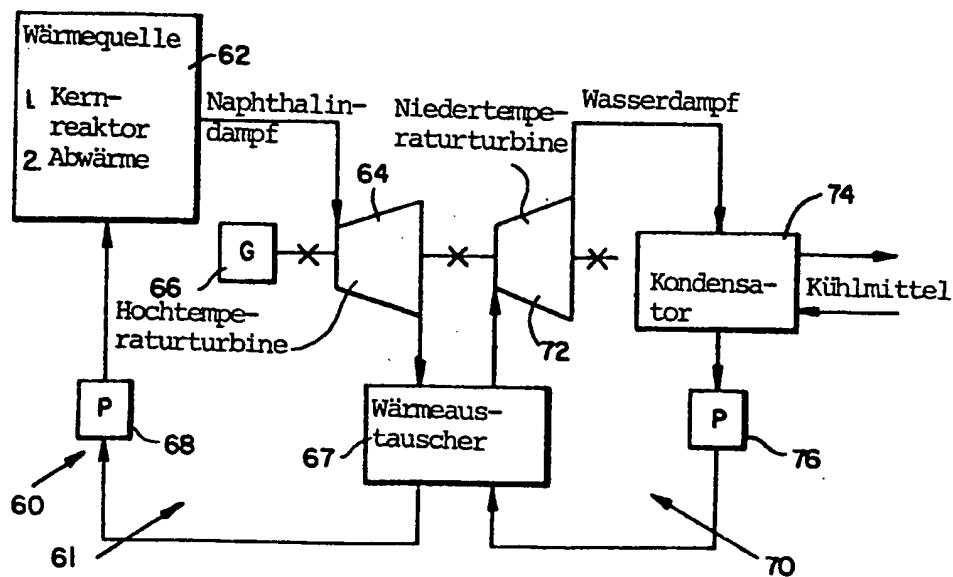


FIG. 2.



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**